

Tartu Ülikool  
Ökoloogia ja Maateaduste Instituut  
Geoloogia osakond

**Mart Gaškov**

# Sfaleriidi mineralisatsioon Kalana hüdrotermaalsete soonte lõhetäidetes

Bakalaureusetöö geoloogias

Juhendajad: Mikk Gaškov

Kalle Kirsimäe

TARTU 2013

## Sisukord

Sissejuhatus .....	2
Geoloogia .....	4
Kalana karjäär .....	4
HT mineralisatsiooni ilmingud Eestis.....	5
Materjal ja metoodika .....	7
XRF.....	7
SEM-EDS .....	8
Analüüside teostamine XRF-i ja SEM-EDS-iga .....	8
Tulemused .....	10
Kaltsiidi-sfaleriidi sooned .....	10
Elementide pindalaline jaotus proovides – XRF .....	12
Elementide pindalaline jaotus proovides – SEM-EDS .....	15
Arutelu.....	19
Kokkuvõtte ja järeldused .....	21
Tänu sõnad .....	21
Summary .....	22
Kasutatud kirjandus.....	23

## Sissejuhatus

Eesti paikneb vanal ja tektooniliselt stabiilsel Baltoskandia kraatonil. Kraatoni sisealade geoloogilist arengut Fanerozoikumis vaadeldakse traditsiooniliselt kui tektooniliselt äärmuslikult stabiilset süsteemi, mis on läbi geoloogilise ajaloo säilitanud oma algse settimisjärgse oleku. Samas on nii Eestia ala (laiemalt Balti Basseini) kristalne proterosoiline aluskord kui ka paleosoiline settekompleks lõhestatud mitmetest tektoonilistest rikkevöönditest (Puura ja Vaher, 1997). Nende rikkevöönditega kaasnevad peamiselt dolomiidistumise nähtused ning hüdrotermaalne sulfiidide mineralisatsioon (Puura ja Vaher, 1997; Raudsep, 1997).

Eesti aluspõhja ja aluskorra kivimites ei ole hüdrotermaalne mineralisatsioon väga levinud. Peamised ilmingud on Virumaal Haljala piirkonnas, Hiiumaal Kärkla kraatri vallidel ja peamiselt Kesk-Eestis (Raudsep, 1997). Kesk-Eesti Viljandimaa ja Jõgevamaa leiud Siluri karbonaatkivimites on kõige tuntumad. Juba Grewingk (1861 cit. Luha 1946) tähendas, et tänapäevase Viljandi maakonna Võhma piirkonnas kogutud galeniiti prooviti kasutada plii sulatamiseks juba mitusada aastat tagasi „rootsi ajal“.

Nende hüdrotermaalse sulfiidide mineralisatsiooni ilmingute tekketingimused ja sündmuse vanus ei ole hästi teada.

Paleomagneetilised uuringud Siluri vanusega settekivimites (Plado jt. 2008; Preeden jt. 2008) näitavad, et neid kivimeid on peale settimist muutnud vähemalt kaks fluidi-sündmust. Esimene, magemiidi poolt kantud magnetiseerituse komponent Siluri kivimites viitab Hilis-Devoni–Karboni (Mississippi) eale. Teist komponenti kannavad Siluri kivimites hematit ja götiit ja selle suund viitab Hilis-Mesozoikumile, mis on leitud ka Läti ja Leedu settekivimite uuringutes (Plado jt. 2008; Preeden jt. 2008).

Esimest paleomagnetilist komponenti võib seostada Kaledoniidide mäeaheliku moodustumisega Skandinaavias Siluri lõpus ja Devoni alguses ning orogeneesi poolt põhjustatud madala-temperatuursete hüdrotermide liikumisega. Samamoodi näitas Somelar jt. (2009, 2010), et Balti Basseini Eesti alal on Ordoviitsiumi bentoniitide K-Ar meetodil määratud diagenetiline hüdrotermaalne vanus 370–420 miljonit aastat. See langeb kokku Skandinaavia Kaledoniidide mäestikutekke lõppfaasiga ning sobib hästi paleomagnetismi uuringute tulemustega.

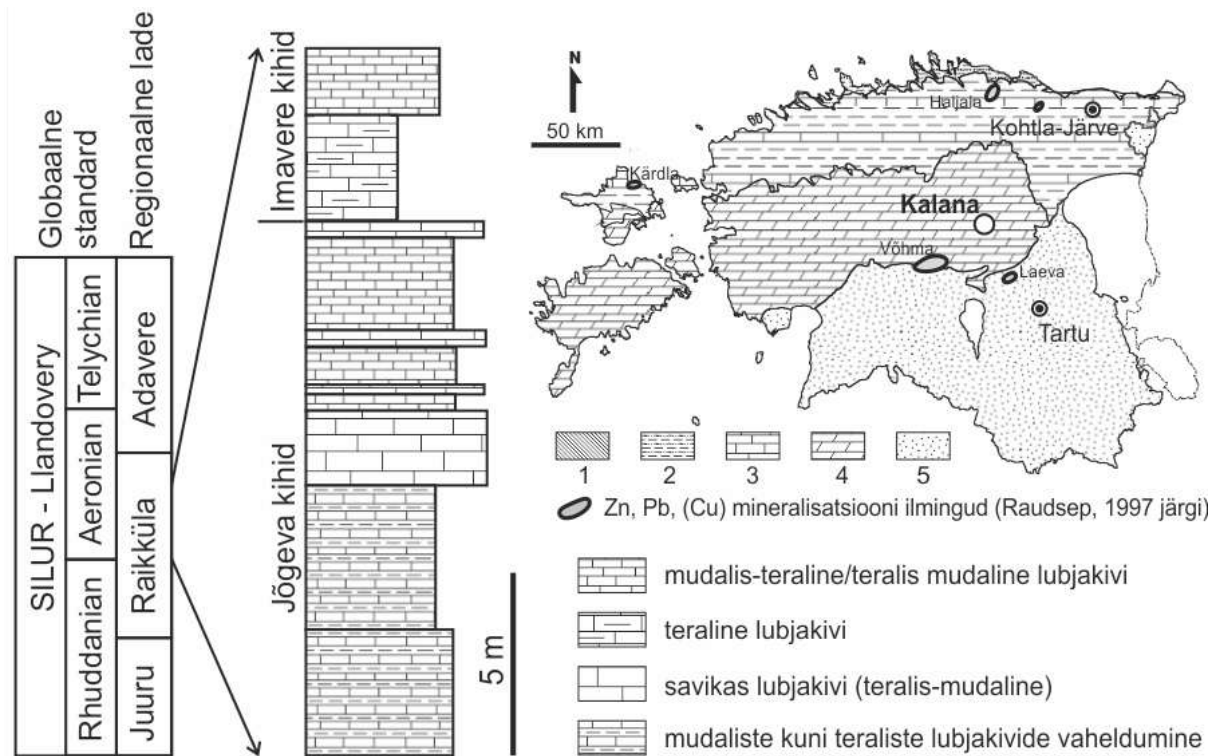
Hiljuti uuris Eensaar jt. (2012) Kesk-Eestis Kalana karjääris avatud Siluri kivimites esinevate hüdrotermaalsete soonte fluidisuletisi. See uuring näitas, et sfaleriidi primaarsed suletised on sulgunud temperatuuridel 50–200 °C. Samuti oli mineralisatsioonifluid kõrge soolsusega.

Käesoleva lõputöö esimeseks eesmärgiks on selgitada sfaleriidi levik ja paiknemine Kalana hüdrotermaalsetes soontes soont täitvate teiste mineraalide suhtes. Teiseks eesmärgiks on selgitada, kas selline kuum ja soolane lõhes liikunud fluid on avaldanud mõju ka lõhede ümbriskivimi koostisele vahetult lõhega külgnevatel aladel. Kolmandaks eesmärgiks oli omandada elementide kaardistamise meetodid röntgenfluoresents spektromeetril (XRF) ja skaneerivelektronmikroskoobil (SEM).

# Geoloogia

## Kalana karjäär

Kalana (täpsemalt Otisaare) karjäär asub Jõgeva maakonnas Kalana külast läänes, kuid varasemalt on Kalana küla ümbruses juba sajandeid kaevandatud ehitusmaterjali ja lubjapõletamise toorainet (Ainsaar ja Pani, 2003).



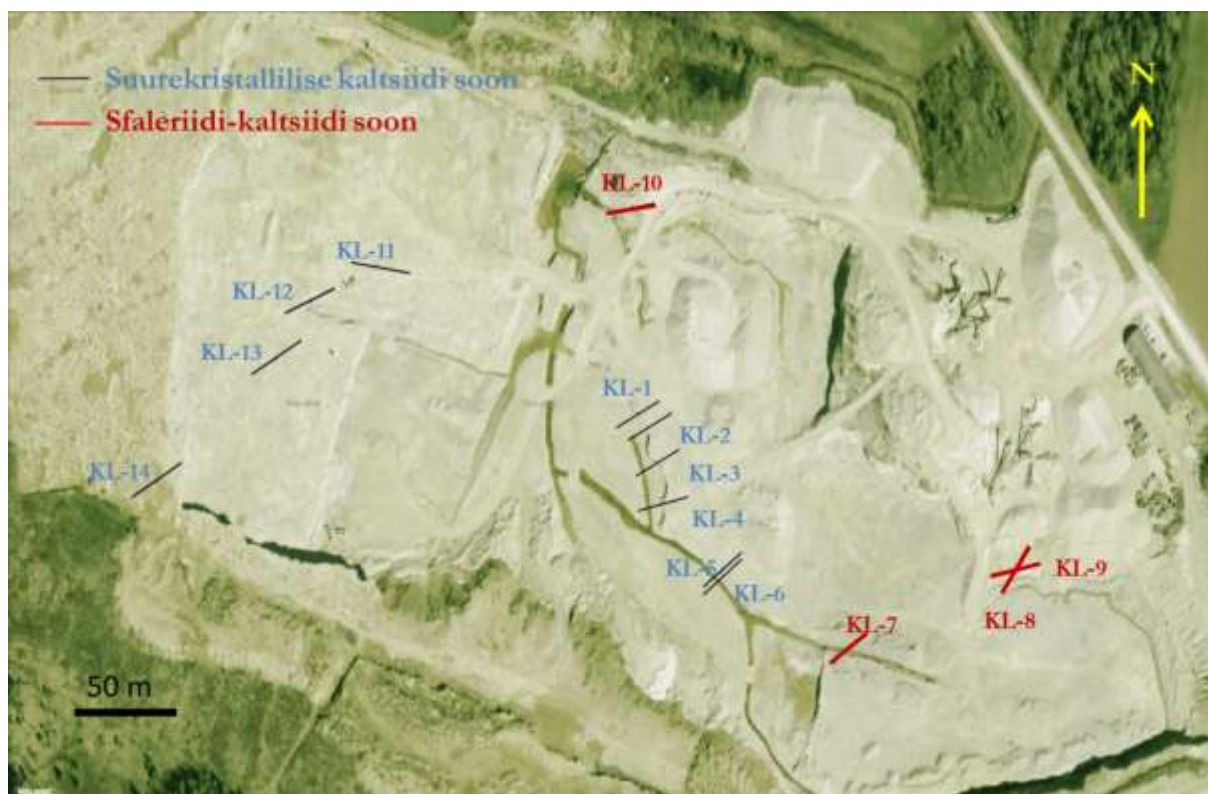
Joonis 1. Kalana karjääri asukoht ning avatud läbilõike litoloogiline ja stratigraafiline kirjeldus. Aluspõhjakiivimite avamused 1 - Ediacara, 2 - Kambrium, 3 - Ordoviitsium, 4 - Silur, 5 - Devon. (täiendatud Tinn jt. 2009 ja Raudsep, 1997 järgi).

Kalana karjääris paljandub Raikküla lademe keskmine osa kuni 15 m ulatuses (joonis 1). Jõgeva-Põltsamaa piirkonnas koosneb Raikküla lade kohalikest alamjaotusest: alumine osa tavaliselt muguljas savikas detriitsete vahekihtidega lubjakivi ja mergel, keskmise osa moodustab mikriitne puhas lubjakivi ja ülemises osas on horisontaal- kuni põimkihiline teraline lubjakivi. Kalanas paljanduv lubjakivi on suures osas tekkinud madala ja soojaveelise šelfimere tingimustes (Ainsaar ja Pani, 2003).

Kalana uue karjääri kivimites on levinud sekundaarseid muutused. Kivimid varieeruvad muutumata lubjakivist täielikult ümberkristalliseerunud dolomiidini. Reeglina on dolomiidistumine varajane, sest purdlubjakivikihtide veeristes esinevad veel mudalises-kivistumata keskkonnas moodustunud dolomiidikristallid, mis näitab, et lubjakivis leiduvad rombilised dolomiidikristallid on moodustunud enne veeriseid. Samuti esinevad karjääris avatud kivimites Raikküla lademele iseloomulikud

ränimugulad, mis on Kalana karjääris väga erinevad. Leidub ainult räniainesest mugulaid väikse kvartsidruusiga keskosas, kui ka segakoostisega mugulaid räni ja karbonaatsest materjalist (Ainsaar ja Pani, 2003).

Kalana läbilõikes esinevad kirde-edela suunalised vertikaalsed lõhed, milledest osad on täitunud terrigeense materjaliga arvatavasti juba Siluris või Siluri-Devoni piiril (Aart, 2011). Kõrvuti täiteta ja terrigeensetele lõhedele esinevad Kalanas kaltsiidi, püriidi ja barüüdi mineralisatsiooniga lõhed ning kaltsiitse-sfaleriitse mineralisatsiooniga lõhed (joonis 2) ning hajus galeniidi mineralisatsioon, mis viitavad hüdrotermaalsete protsesside mõjule.



Joonis 2. Kalana (Otisaare) karjääri ortofoto (Eesti Maaamet) koos kaltsiidi ja/või sfaleriidi mineralisatsiooni asukohtade ja orientatsiooniga. Punased jooned tähistavad kaltsiidi-sfaleriidi, mustad – suurekristallilise kaltsiidi lõhesid. Käesolevas töös uuritud materjal pärineb lõhest KL-8.

## HT mineralisatsiooni ilmingud Eestis

Hüdrotermaalsete mineralisatsioonide uuringud Eestis ulatuvad 19. sajandisse, kui aastatel 1803 ja 1853-55 uuriti galeniitset mineralisatsiooni Võhma ümbruses Kõos, Arusaares, Paaksimaal ja Maalastis ning võeti šurfidest mitusada kilogrammi proove, kuid mis osutus liiga vaeseks (Raudsep, 1997). Tõsisemalt uuriti sulfiidse mineralisatsiooni levikut Eestis (sh Kesk-Eestis Võhma piirkonnas) 1965-66 aastatel, kui seda teostas tollane Geoloogia Valitsus. Uuringute tulemused näitasid, et

mineralisatsioon on piiratud ilmingutega Adavere/Raikküla lademes ja on seotud hüdrotermaalse tekkega dolomiidiga, kus esinevad galeniidi (PbS) püriidi (FeS<sub>2</sub>) ja sfaleriidi (ZnS) kristallagregaadid.

Polümetalliline mineralisatsioon tuvastatud ka mustast kildast ning Põhja- ja Kirde-Eesti (Uljaste, Haljala) kristalsest aluspõhjast (Petersell jt, 1981, Pukkonen, 1989) . Uljaste piirkonnas on plii ja tsingi maksimumkogused isegi kuni 5%, kuid siiski ebapiisavad maavara kaevandamise seisukohalt. Polümetalliline mineralisatsioon on tuvastatud ka graptoliitargilliidis, kus Lääne-Eestis avaldub mineralisatsioon vahekihtidena (Pukkonen, 1989). Seejuures sfaleriidi sisaldus on põhiliselt 0,3- 1,0%, ulatudes mõnikord kuni 3-4% (Tarros, 2013).

Galeniidi-sfaleriidi mineralisatsiooni on avastatud ka Kärkla meteoriidikraatri ümbruses samuti Haljala-Vanamõisa piirkonnas Ediacara liivakivides, ja Laeva (Pb-, Zn- ja Cu-anomaaliad läbilõikes Alam-Ordoviitsiumist kuni Kesk-Devonini) ning Oostriku piirkonnas (Raudsep, 1997, joonis 1).

## **Materjal ja metoodika**

Proovid on kogutud Kalana karjääri kaltsiidi-sfaleriidi soonest, mis avaneb karjääri idaosas ning on tähistatud joonisel 2 kui KL-8. Käesolevas töös analüüsiti soonest KL-8 võetud suuremast käsipalast kaht proov KM00 ja KM01, milles oli visuaalsel vaatlusel tuvastatav sfaleriidi esinemine kaltisiidisoones. Proove analüüsiti röntgenfluoresentsi (X-ray Fluorescence analysis – XRF) ja skaneeriva elektronmikroskoobi (scanning electron microscope - SEM) meetodil, millega määrati kaardistamisel elementide levikupildid soontes ja nende lähiümbruses.

Proovide ettevalmistamisel saagiti suures palast ketassaega tükid, mis sobisid mõõtmel XRF ja SEM instrumentidesse analüüsiks. XRF-iga elementide kaardistamiseks mõeldud alustele mahuvad kuni 5 cm-se läbimõõduga proovid, selline suurus on sobiv ka SEM-i jaoks.

Tükid lõigati võimalikult tasase pinnaga, mis on vajalik analüüsitava ala hoidmiseks samal fookustasandil. Proovide pinnad lihviti täiendavalt lihvimispulbritega siledamaks ning seejärel poleeriti. Lihvimise ja poleerimise puhul kasutati samm-sammult järjest peenemaid pulbreid ning poleerimispastasid. Lõplik viimistlus tehti 1 µm teemantsuspensiooniga. Proovid kuivatati ja analüüsiti XRF meetodil ilma juhtiva katteta. Enne SEM-i kasutamist kaeti proovid juhtivuse tagamiseks süsiniku kilega vaakumaurustis.

## **XRF**

Röntgenfluoresentsanalüüs (X-ray Fluorescenceanalysis - XRF) on meetod, mida kasutatakse mineraalide, kivimite, setete ja vedelike koostise uurimiseks röntgenkiirte abil. Selle tööpõhimõtte seisneb lainepikkuste dispersiooni spektroskoopia, mida kasutatakse ka elektron mikrosondi (Electron Probe Microscopy Analysis - EPMA) meetodil. XRF on nn mittedestruktiivne meetod, mis on kasutatav ilma keemiliste eeltötlusteta, kuid selle puuduseks on analüüsitava materjali suur vajadus (keskmiselt 5 grammi), seega kasutatakse seda põhiliselt suuremate geoloogiliste materjalide fraktsioonide kogukivimi keemiliseks analüüsiks. Võrdluseks sõltub näiteks laialdaselt kasutatav induktiivsidestatud plasm-spektroskoopia (ICP) tulemus uuritava proovi lahustuvusest (lahustuvuse astmest). XRF meetodi lihtsus ja proovide prepareerimise vähene maksumus ning röntgenkiirte spektromeetrite stabiilsus on teinud sellest ühe laialdamalt kasutatavaks analüüsimeetodiks põhikomponentide ja suurema sisaldusega jälgelementide uurimiseks kivimites, mineraalides ja setetes.

Põhi- ja jälgelementide analüüs geoloogilistes materjalides röntgenkiirte abil on võimalik tänu aatomite kiiritamisel toimuvatele muutustele. Kui materjali ergastatakse kõrge energiavooga (näiteks röntgenkiirtega), siis need ergastuvad. Kui energia on piisav elektronkatte sisemise energiatasemete elektronide väljatõrjumiseks, muutub aatom ebastabiilseks ja väliste energiatasemete (orbitaalide)



elektronid asendavad väljalöödud sisemiste orbitaalide elektronid. Kui nii juhtub, siis vabaneb energia sisemise elektroni orbitaali sideme energia vähenemise tõttu võrreldes välisega. Eralduv kiirguslik energia on madalam, kui esmaste röntgenkiirte oma ja seda kutsutakse fluorentsikiirguseks. Kuna eraldunud footonite energia on iseloomulik üleminekutele elektronide orbitaalide vahel ja see on erinevatel elementide mõõdetavalt erinev, siis aines tekkinud fluorentsikiirguse lainepikkust või energiat saab kasutada aines olemasolevate elementide tuvastamiseks (Beckhoff et al., 2006).

## **SEM-EDS**

Skaneeriv elektronmikroskoop (scanning electron microscope - SEM) kasutab kõrge energiaga elektronide fokuseeritud kiirt genereerimaks erinevaid signaale tahkete proovide pinnalt. Signaalid, mis tulenevad elektronide ja proovi moodustvate ainete interakteerumisest kannavad andmeid proovi tekstuuri, keemilise koostise ja kristallstruktuuri ja materjali orientatsiooni kohta. Peamiselt luuakse elektronikiirega kaardistamisel 2-dimensiooniline kaart, mis näitab omaduste ruumilisi erinevusi. Näidata saab alasid, mis ulatuvad laiuses ligikaudu ühest sentimeetrist kuni viie mikronini suurendusega alates 20 korda kuni 30 000 korda, ruumilises resolutsioonis 50 kuni 100 nm. SEM-iga saab mõõta ka valitud punkte proovidelt. See meetod on eriti kasulik määramaks kvalitatiivselt või poolkvantitatiivselt uuritavate objektide keemilist koostist, milleks kasutatakse energadispersiivset spektroskoopiat (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy – EDS) või sarnaselt röntgenfluorentsanalüüsile ka lainedispersiivset analüüsi (WDS) ning ka ainet kristallilise struktuuri ja kristallide orientatsiooni analüüsi tagasi hajunud elektronide difraktsioonanalüüsil (EBSD - Electron Backscatter Diffraction).

Lihvitud pindade koostise varieeruvuse ja mitmefaasiliste proovide suhteliseks iseloomustamiseks kasutatakse SEM-is tihti tagasihajunud elektronide kujutisi (backscattered electron – BSE). Kiirendatud elektronid SEM-is omavad tähelepanuväärsel hulgal kineetilist energiat ja sõltuvalt proovi elementsest koostisest tungivad elektronkimbu elektronid erinevatele sügavustele. Kui objekt koosneb rasketest elementidest (nt Fe) siis toimub hajumine proovi pinna lähedal ja tulemuseks on kõrge hajunud elektronide saagis so kujutis on hele. Seevastu kergete elementide koostisega proovides tungivad kiirendatud elektronid sügavale ja kaotavad enne hajumist oma energia ning need ained paistavad BSE kujutisel tumedad (Krinsley et al., 2005).

## **Analüüside teostamine XRF-i ja SEM-EDS-iga**

XRF kaardistamiseks kasutati Rigaku Primus II XRF spektromeetrit, mis omab erinevalt teistest XRF spektromeetritest kaardistamisvõimalust. Analüüsi tegemiseks määrati punktide võrgustik, mille igas

punktis teostas spektromeeter mõõtmise. Võrgustiku tihedus oli 1x1 mm mis andis proovis KM00 kokku 334 mõõtmisipunkti ning proovis KM01 561 punkti.

Mõõtmisaeg igas punktis oli keskmiselt 5 minutit ning mõõdeti ettemääratud elemente (Ni, Fe, Cr, Ca, S, Si, Al, Mg, Sr, Dy, Si, Zr, Nd, Zn, Ag, Cd, Mo, Mn, Pr, Pt). Punktide ja mõõdetavate elementide suure hulga tõttu võttis koguproovi mõõtmine aega 2 ööpäeva proovil KM00 ja ligikaudu 4 ööpäeva KM01. Analüüsid tehti TÜ geoloogia osakonnas.

Elektronmikroskoopia analüüsid tehti TÜ geoloogia osakonnas Zeiss EVO MA15, millele on installeeritud Oxford Instruments'i EDS detektor X-MAX80, mida juhtis Aztec tarkvara. Elementide levikukaartide koostamisel töötati 200-kordse suurenduse juures, töökaugus (working distance – WD) 8,5 mm, mis on antud detektori/töömeetodi puhul soovituslik. Kasutatud suurenduse puhul on nähtav umbes 1,5x1,2 mm suurune ala. Nähtava ala elemendid kaardistati, seejärel liiguti järgmisele alale arvestades, et kahe pildi vahel oleks ülekated.

Proovist KM01 teheti kaks lõhega ristuvat profiili ning üks profiil KM00-st, millel on taustaks vastava pala BSE kujutis.

Kaartide koostamiseks kasutati tarkvara AZTec. Kaartidele valiti huvipakkuvate elementidena - Ca, Mg, Zn, Fe, K, Al, Si. Esitatavate elementide valikul lähtuti eeldusest, et Zn ja Fe esinevad (põhiliselt) sulfiidena ning S kaart kordaks olemasolevat infot; proovid olid kaetud C-kilega ja seetõttu ei arvestatud C-ga. Hapnik esineb nii kaltsiidis kui dolomiidis. K ja Al märgiti sama värviga kuna eeldatavalt esinevad mõlemad päevakivide koostis, Si tähistati eelnevatele lähedase värviga kuna on samuti päevakivides, kuid ka kvartsina. Proovist ülevaate saamiseks pildistati jupikaupa suurem osa sellest ning liideti pildid hiljem kokku.

## Tulemused

### Kaltsiidi-sfaleriidi sooned

Kalana karjääri Raikküla lademe dolomiidistunud lubjakive läbivad kaltsiidi-sfaleriidi mineralisatsiooniga lõhed on karjääri seinas jälgitavad tüüpiliselt mitmekümne meetri ulatuses. Lõhed/sooned on vertikaalsed kuni subvertikaalsed ( $\pm 10^\circ$ ). Mineraliseerunud sooned on tavaliselt 0,5-1,5 cm paksused, harva kuni 3 cm. Sooned on käänulised ja kohati hargnevad. Tihti on sooned katkevad (joonis 3). Katkemisel ei ole täheldada ümbriskivimi nihet. Laiem lõhe lõppeb järsult sellega risti on <1 mm laiune kaltsiidi soon, mis kulgeb järgmise laiema osani, mis liigub eelmise lõhega samas suunas edasi.

Valdavalt on lõhed täis kasvanud peene- kuni keskmisekristallilist kaltsiiti. Sfaleriiti esineb läätseliste pesadena soonte keskosades, kuid paari millimeetri suuruseid sfaleriidi kristalle leidub soontes hajusalt kogu nähtavas osas (joonis 3, 4a,b).



*Joonis 3. Fragment Kalana kaltsiit-sfaleriit soonest. Pala on võetud lõhest KL-8. Uuritud palad on lõigatud lõhe fragmentidest, mis paiknevad vahetult siin joonisel näidatud fragmendi kõrval.*

Laiemates soonte keskosades asuvad sfaleriidi kristallid, mis on ümbritsetud tumepruuni värvusega kaltsiidiga. Tumemat maakmineraali esineb ka harulõhedes. Sfaleriidi pesade läheduses on ümbriskivimis vaadeldav peenekristalliline püriidi kontsentreerumine lõhe äärde: nn püriidi „oreool“.



**a**



**cm**

**b**

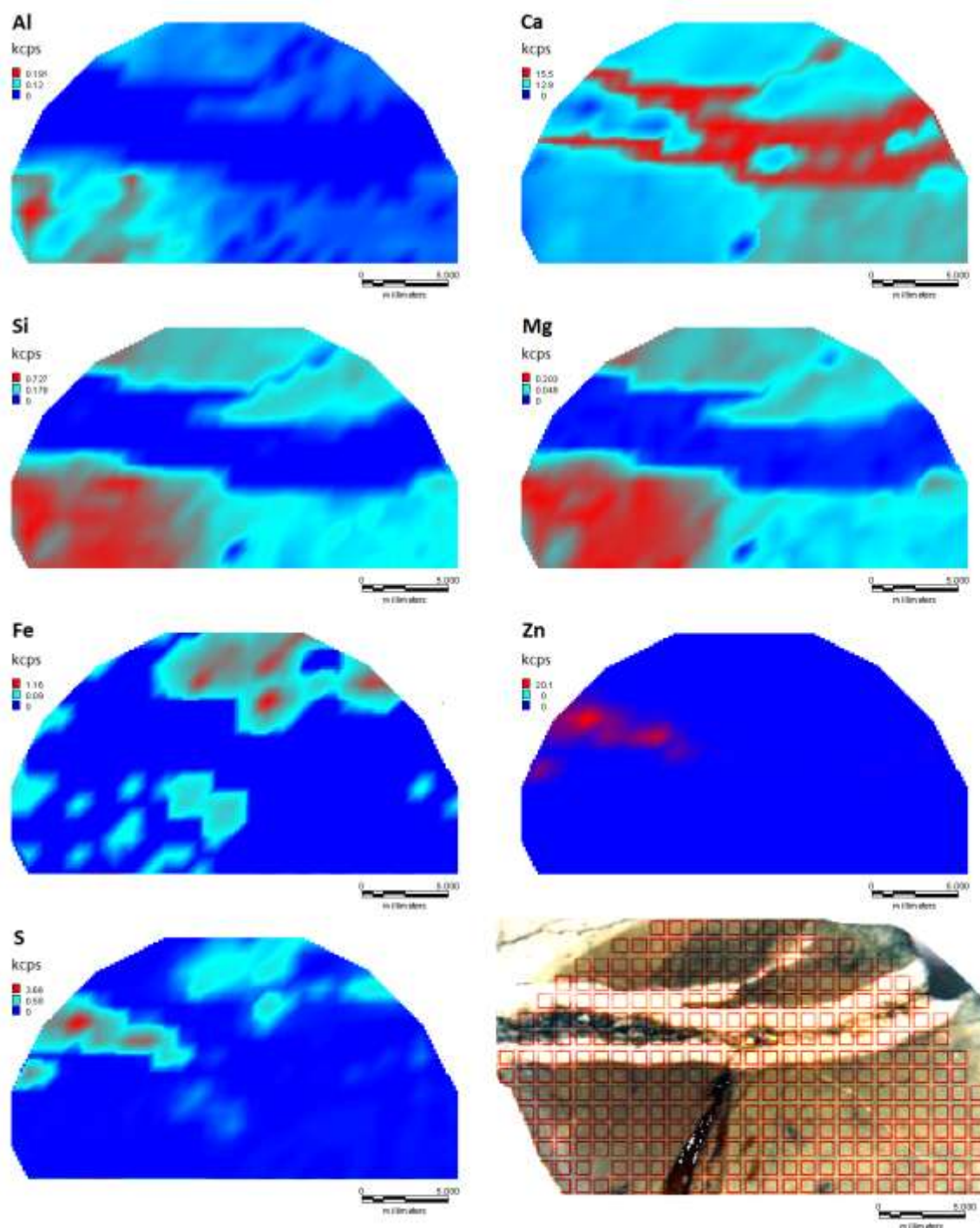
Joonis 4. Makrofotod kaardistatud kaltsiit-sfaleriit soonte paladest. a - KM00, b - KM01. Skaala pikkuseks 1 cm. Fotod on tehtud pärast XRF kaardistamise analüüside tegemist - näha on ringikujuline ala proovide keskel, mis on ümbritsevast tumedam. Selle on tekitanud kõrge energiaga röntgenkiirte pommitamine. Proovis KM00 nähtav punakaspruun riba on jälg tüki kokkuliimimisest. Algselt läbipaistev liim on röntgenkiirte toimele muutunud tumedamaks.

## Elementide pindalaline jaotus proovides – XRF

XRF kaardistamise tulemuste põhjal koostati seitsme erineva elemendi (Al, Ca, Si, Mg, Fe, Zn ja S) levikukaardid (joonised 5 ja 6), mis näitavad vastava elemendi fluorents-spektri  $K\alpha$  joone mõõdetud intensiivsust. Intensiivsused ei ole normaliseeritud. Kuna mõõtmised tehti kvalitatiivselt (ei kalibreeritud standardi suhtes) siis näitavad elementide kaardid nende suhtelisi sisaldusi – tumesinine: element puudub või teda on vähe, punane: antud punktis elemendi sisaldus kõrge. Kaartide koostamisel on lähtutud eesmärgist tuua selgemalt välja erinevate tsoonide asukohad, mistõttu erinevatele värvidele vastavad intensiivsuste skaalaosad on valitud vastavalt iga elemendi jaoks erinevalt. Joonistel on näidatud ka proovide pildid koos analüüsitud punktide võrgustikuga, et oleks selgem ülevaade elementide esinemise kohta antud proovis.

Proovis KM00 eristub selgesti välja tsoon, kus Mg ja Si intensiivsused on minimaalsed ning Ca intensiivsus kõrge. Kõrvutades nimetatud elementide levikupilti proovist tehtud fotoga, on näha, et need alad vastavad kaltsiidi-sfaleriidi soone asukohale. Selle põhjal võib väita, et soones olev kaltsiit on puhas  $\text{CaCO}_3$ . Samas on eriti silmatorkav, et ümbriskivimis on selged Mg sisalduse variatsioonid (joonis 5). Mg sisaldused on oluliselt kõrgemad vasakpoolses alumises sektoris, samas kui ümbriskivimis on üldiselt laiguliselt dolomiidistumine. Samamoodi on Al ja Si üldiselt hajusalt jaotunud, kuid intensiivsused on kõrgemad samas sektoris, kus mõõdeti ka kõrgemad Mg intensiivsused.

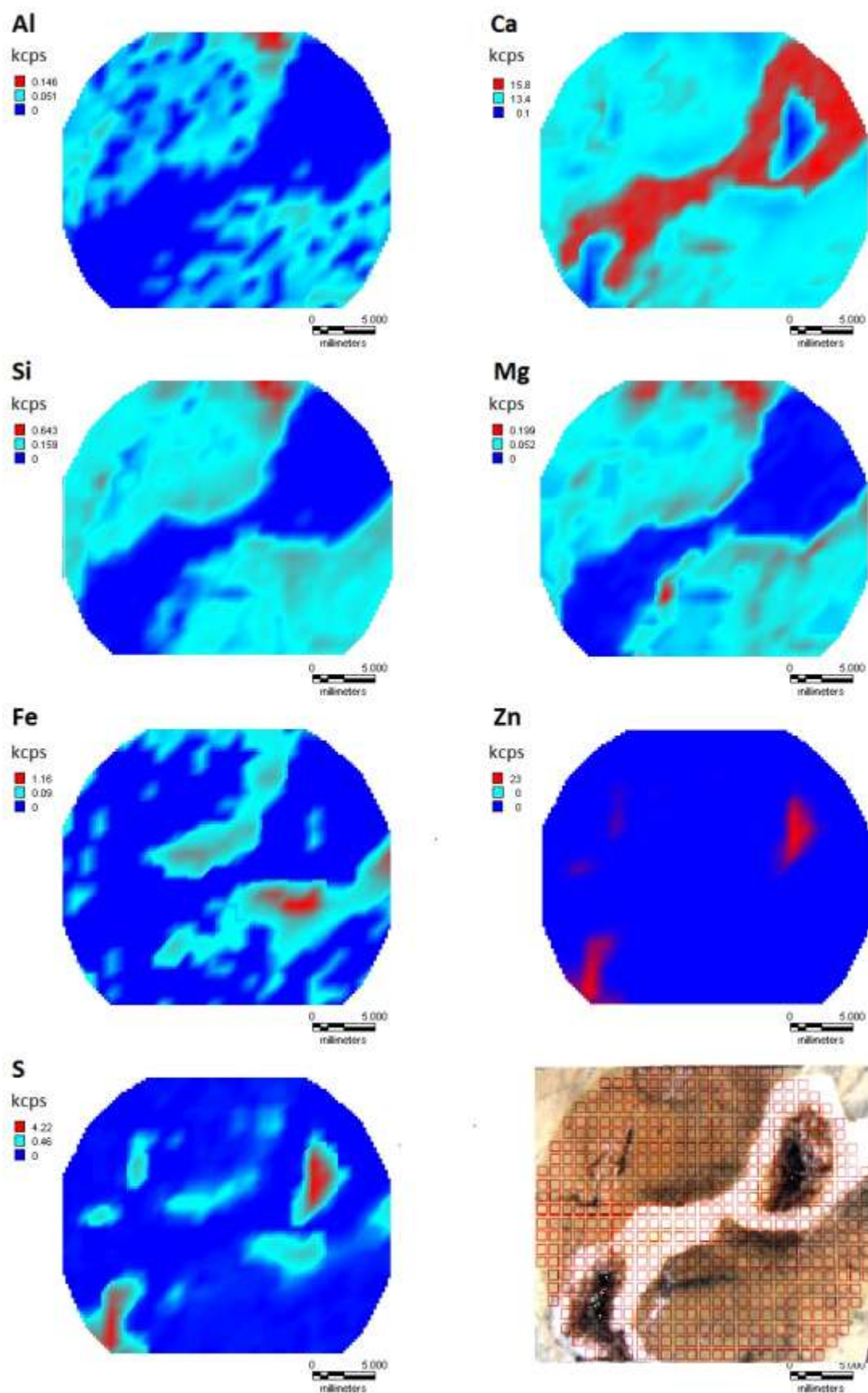
Väävel on kõrge intensiivsusega samades kohtades, kus esinevad raud ja tsink. Seega võib arvata, et kogu väävel on uuritud palades sfaleriidi või püriidi koostises. Tsink esineb sfaleriidina põhiliselt kaltsiidisoone sees, aga isegi XRF-i kaardistamisel kasutatud suhteliselt suure sammuga võrgustiku puhul näha Zn esinemist peasoone alumisel äärel. Rauda esineb ümbriskivimis koos väävliga aladel, millele vastab soone ümber asuv püriidi oreool.



Joonis 5. Elementide levikukaardid XRF-i kaardistamise alusel proovis KM00. Alumine parempoolne pilt on mõõdetud proov, millele on kantud mõõtmispunktide asukoht.

Proovi KM01 elementide jaotumine näitab samasugust seaduspära (joonis 6). Soone põhiosa moodustab puhas kaltsiit, mida näitab kõrge intensiivsusega Ca joon ja teiste joonte minimaalsed intensiivused. Mg, mis näitab dolomiidi levikut on laigulise iseloomuga ja samamoodi ebaühtlase levikuga on Si ning Al. Zn maksimaalsed intensiivused on soonte keskosades (sõlmedes), aga ka soone kohal on kaks Zn tsooni, mis pala fotol paistavad kahe pikliku laiguna.





Joonis 6. Elementide levikukaardid proovis KM01.

Erinevalt KM00 palast on KM01-s kõrgemad ja laialdasema levikuga Fe intensiivsused. Fe koondub seejuures peamiselt soone äärtele ja vastab püriidi oreooli levikule. Palas KM01 (joonis 6) esineb rauda ka koos tsingiga soone sees, mis võib näidata, et kohati on sfaleriit rauarikas.

### **Elementide pindalaline jaotus proovides – SEM-EDS**

Joonisel 7 on kujutatud elementide levikukaardid KM01 palal kahel ristuvaal profiilil, mis on paigutatud ümbritseva ala BSE piltide mosaiigile. Valged alad BSE pildil markeerivad sulfiidide (püriit, sfaleriit) asukohti. Heledam hall on kalsiit/lubjakivi ja tumedad joonelistena paiknevad alad on suuremad dolomiidi kristallid ja dolomiidisooned. Dolomiidi kristallid ääristavad katkendlikult soone mõlemad piire. Elementide kaardistamise komposiitkujutis on tehtud erinevate elementide - K, Al, Si, Zn, Fe, Ca, Mg leviku kokkuliitmisel ühele pildile.

Koostatud kaardilt ja taustapildilt on näha kalsiidilõhe, mille laiemates kohtades esineb ka sfaleriiti (roheline). Lõhe ümber on dolomiidikristallid (pruun) ja kohati esineb püriidi (punane-roosa) „oreool“, päevakive (sinine) esineb erineval määral kogu uuritud ümbriskivimis. Kõrvallõhed on täidetud dolomiidi, kalsiidi ja sfaleriidiga.

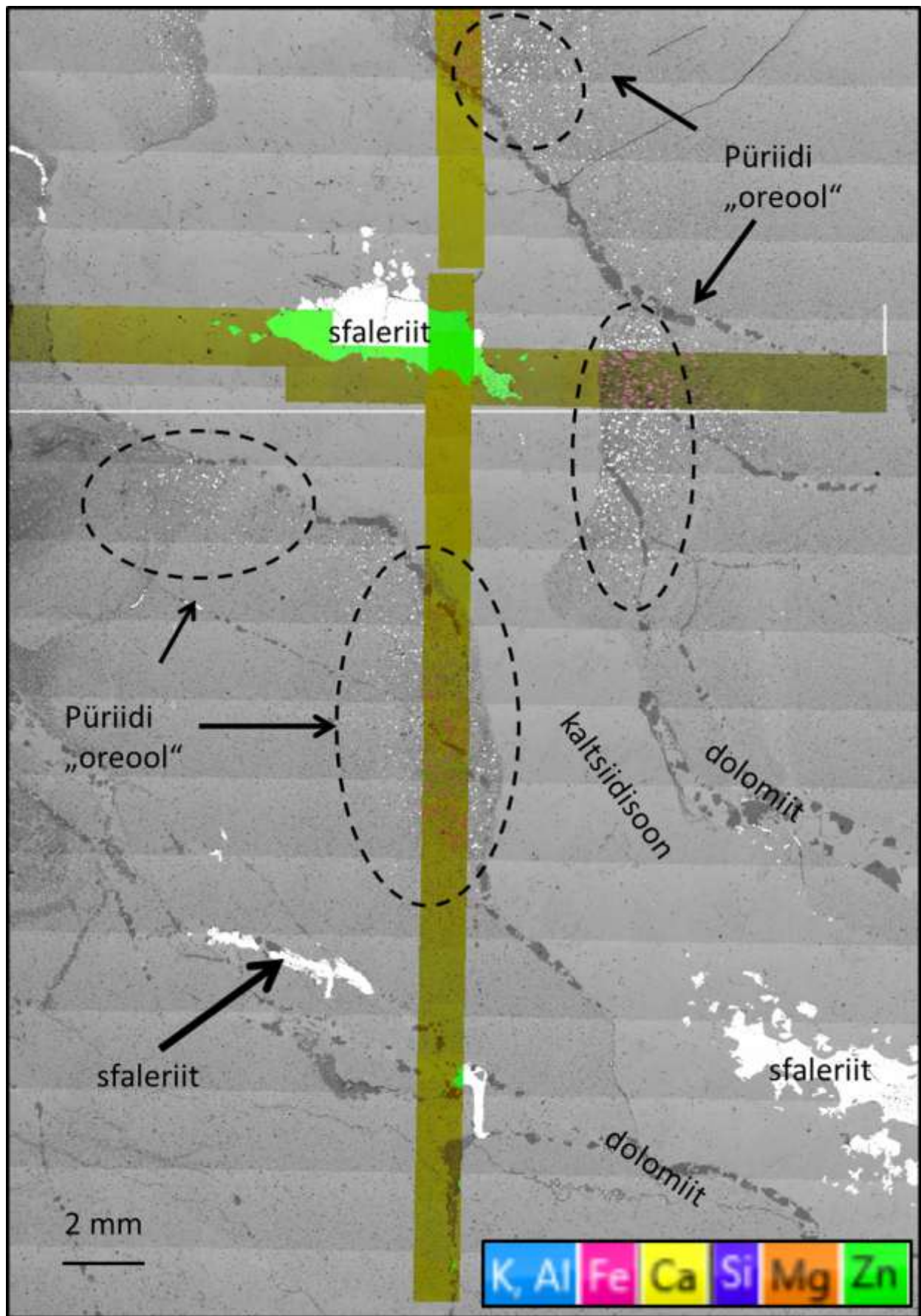
EDS kaardilt tuleb selgelt välja peenekristallilise püriidi levik soone ümber (joonisel 7). Suurematel suurendustel ilmneb, et suuremate püriidikristallide sees on märgata nii korrapäraseid dolomiidi, harvem päevakivide ja kvartsi kristalle/teri (joonis 8).

Sfaleriit esineb kristalliliste agregaatidena kalsiidisoonte keskosas ja selles on tihti tühikud. See näitab, et sfaleriit kalsiidisoontes on kasvanud tühja ruumi. Sfaleriit on mineraliseerunud põhiliselt suuremates kogumites koos, aga leidub ka üksikuid väiksemaid kristalle suurematest pesadest eraldi samas soones.

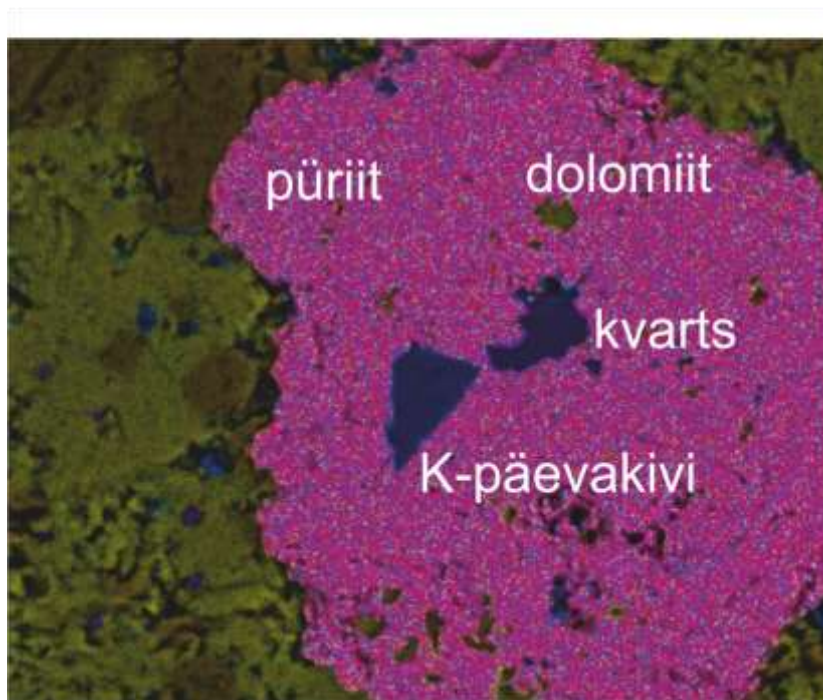
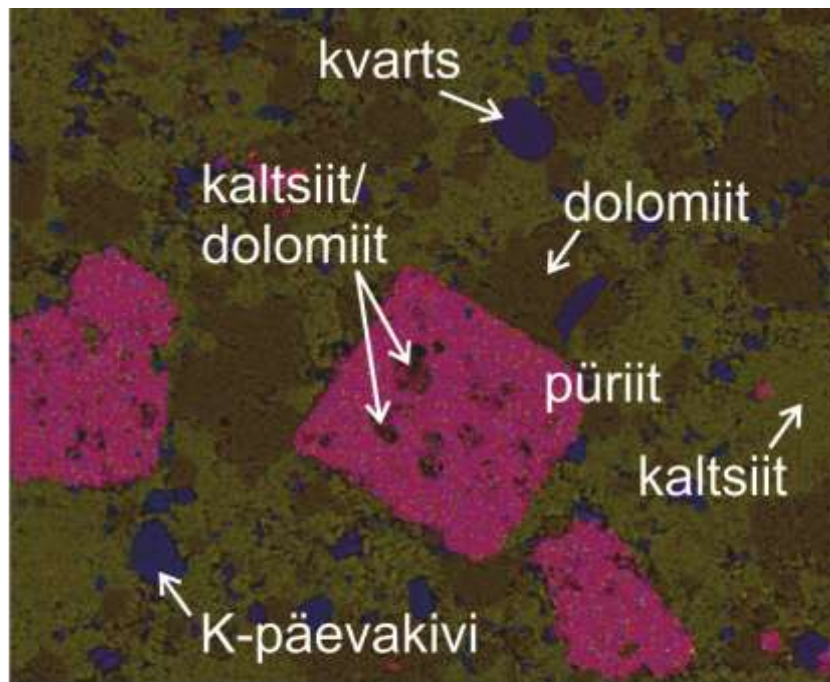
Palas KM00 (joonisel 9), mis on koostatud sama legendiga nagu joonis 7, esineb sfaleriiti lisaks soonesisesele alale ka soone piiridel ümbriskivimiga soone alumisel piiril ja ülemisel piiril on sfaleriidi kogumik sisuliselt ümbriskivimi sees paralleelselt kalsiidisoonega. Ümbriskivim on laiguliselt dolomiidistunud. Dolomiidistumine on võrreldes KM01 palaga intensiivsem.

Alumisel soone piiril olev sfaleriidi kogumik on koos dolomiidi kristallide vööndiga ning pildi allosas on paralleelne kalsiidi soon, milles on näha suuri korrapäraseid dolomiidi kristalle. Visuaalsel vaatlusel selgelt eristuv tumepruun kalsiit sfaleriidikristallide kogumike ümber (vt joonised 4 ja 6), ei tule BSE ega EDS piltidelt esile ja selle põhjus jääb praegu ebaselgeks.



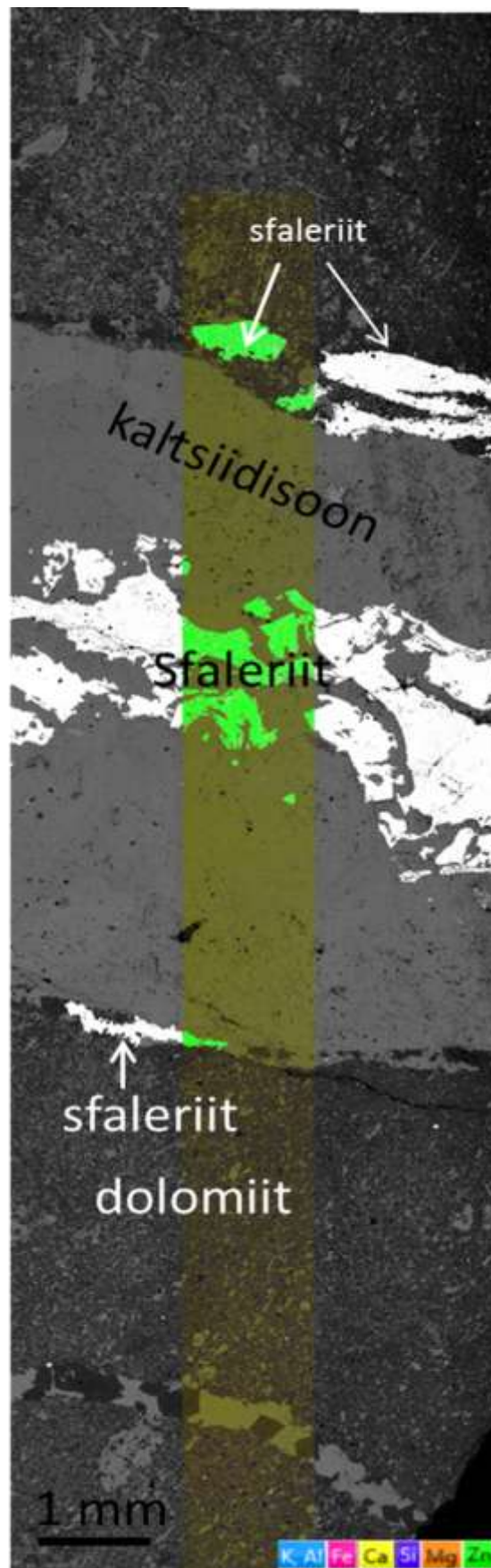


Joonis 7. EDS-kaart palast KM01. Taustaks BSE pilt. .



Joonis 8. EDS-kaart pala KM01 püriidikristallidest kaltsiidi-sfaleriidi soone äärtel. Püriidikristallide läbimõõt u 10  $\mu\text{m}$ .

Dolomiidistumist on suures ulatuses näha mõlemas palas (joonised 7 ja 9) eriti intensiivselt kaltsiidisoone ümber, mis jätkub kaltsiidisoonest väljahargnevate kõrvallõhedega. Kaltsiiti esineb selges enamuses ainult suures soones, väiksemad kõrvallõhed koosnevad enamasti dolomiidist ja sfaleriidist. Kaltsiidisoones päevakivid enamasti puuduvad, ümbriskivimis esinevad hajusalt.



Joonis 9. EDS-kaart palast KM00. Taustaks BSE pilt.



## Arutelu

Sfaleriidi mineralisatsiooni paiknemine kaltsiit-sfaleriit soontes näitab, et sfaleriit on kahes positsioonis. Valdavalt on sfaleriit läätseliste pesadena kaltsiidisoone keskosades. Soonte keskel kasvav sfaleriidi agregaadid koosnevad kuni mõne millimeetristes kristallidest, mille vahel on jäänud vaba ruumi. Selle kõrval, aga harvem, on peenekristallilise sfaleriidi agregaadid soonte piiridel ümbriskivimiga või on mineralisatsioon tunginud isegi osaliselt ümbriskivimisse. Sellised sfaleriidi läätsed on tavaliselt paralleelselt soonega. Üksikutel juhtudel on sfaleriidi õhukesed sooned peasoonest eemal (paralleelselt sellega) või üksikute kristallidena hajusalt soone keskel.

Selline paiknemine viitab võimalusele, et sfaleriit on tekkinud vähemalt kahes etapis. Soonte mineraliseerumise alguses on tekkinud peenekristalliline sfaleriit soonte seintele või on tunginud (asendub) ümbriskivimisse. Seejärel on toimunud puhta kaltsiidi kasvamine, mis on täitnud suurema osa lõhest, kuid lõhede laiematesse osadesse on jäänud vaba ruum.

Mineralisatsiooni viimases faasis on toimunud sfaleriidi kasvamine kaltsiidi soonte keskosas ja sfaleriidi agregaadid on täitnud lõhede laiendites olnud tühja ruumi. Selle etapiga on arvatavasti kaasnenud ka tumepruuni värvusega kaltsiidi kristalliseerumine. Selle tumeda kaltsiidi olemus ja koostis ei ole selge. Tumeda kaltsiidiga lõhesid on leitud ka mujalt Eesti karbonaatsest läbilõikest ja sealhulgas Kalana speleoteemide kaltsiidiagregaatide keskosas. Nende tume värvus võib olla seotud mingite orgaanilise koostisega suletistega (Tõnu Pani, suulised andmed 2013).

Selline mitme-etapiline sfaleriidi kasvamine selgitaks hästi Eensaar jt (2012) analüüsitud sfaleriidi fluidisuletiste mikrotermomeetria tulemusi. Eensaar jt (2012) näitasid, et Kalana kaltsiit-sfaleriidi soonte sfaleriidi kristallide primaarsete suletiste sulgumistemperatuurides eristub 3 erineva tekketemperatuuriga sfaleriidi gruppi. Esimene, kõige arvukam rühm on sulgumistemperatuuriga 60-85 °C (keskmise 70 °C), teise rühma homogeniseerumise-sulgumise temperatuur on 95-120 °C ja kolmas, kõige vähemarvukam on rühm mille sulgumistemperatuur on 190-200 °C.

Eensaar jt. (2012) töös pole määratletud, millistest positsioonidest soone suhtes võeti sfaleriidi kristallid, millest analüüsid on tehtud. Käesoleva töö valguses võib püstitada hüpoteesi, et erineva tekketemperatuuriga sfaleriidid vastavad erineval positsioonil peasoone suhtes olevate sfaleriitidega.

Eeldatavalt liikus hüdrotermaalne fluid mineralisatsiooni alguses mööda tühja lõhet ning kõige kõrgematemperatuurilisem sfaleriit kristalliseerus lõhe ja ümbriskivimi kontaktile või harulõhedesse. Aja möödudes kasvas lõhesse järjest enam massiivset ja puhast kaltisiiti ning arvatavasti vähenes fluidi temperatuur. Kristallide morfoloogia ja järgnevuse alusel võib öelda, et soone keskel olev

pesadesse konstantneunud sfaleriit on moodustunud lõhe kinnikasvamise viimasel etapil juba oluliselt jahtunud fluidist.

Selle hüpoteesi kontrollimiseks tuleks järgnevas uuringutes proovida fluidisuletiste uuringuteks soonte erinevates postsioonides olevaid sfaleriidikristalle ja mõõta nende sulgumistemperatuure.

Mineraliseerivate fluidide mõju ümbriskivimile on selle uuringu järgi peamiselt avalduv sfaleriidi ja püriidi mineralisatsiooniga vahetult soontega piirnevas ruumis. Eriti silmatorkavad on püriidi „oreoolide“ kujunemine soontega piirnevas kivimis. Samuti võib arvata, et fluidi mõjuga on seotud suurte dolomiidikristallide esinemine. Eriti selgelt on seda näha proovi KM01 puhul. Selles proovis on kaltsiidisoone äärtes suhteliselt suuremate dolomiidikristallidega võõnd ning ka püriidi kontsentreerumine selle ümber (püriidi oreool). Kaltsiidi, dolomiidi ja kvartsi/K-päevakivi suletised korrapärastes püriidikristallides viitab võimalusele, et püriit on kasvanud kõige viimasena. Samuti võib arvata, et püriit on kasvanud kaltsiidi-dolomiidi asemele neid asendades. Tüüpiliselt on püriidi kristallides raskemini lahustuvate kvartsi ja K-päevakivi suletised. Harvem on dolomiidi ja kaltsiidi relikte.

Eensaar jt. (2012) viitas, et fluidisuletise koostis Kalana hüdrotermaalsetes soontes on sarnane nn Mississippi Valley tüüpi (MVT) hüdrotermaalsele mineralisatsioonile. Klassikaline MVT mineralisatsiooni ala on Mississippi jõe valgatal Kesk-USA-s, kus MVT setted levivad Apalatsi mäestikust läänes, põhiliselt Missouris, Arkansases, Kentuckys ja Tennesseees ja on tekkelt seotud Pangea Superkontinendi moodustumisel areneud orogeenisete võõnditega, mis põhjustasid fluidide intensiivistunud migratsioonile selles piirkonnas (Pirajno, 2009). Tüüpiline MVT maagistumise on seotud karbonaatkivimitega, kus lahuste liikumine on seotud peamiselt lõhesüsteemidega. Tavalised maakmineraalid on galeniit, sfaleriit ja kalkopüriit suhtes 10:1:0,6, väiksemates kogustes leidub ka püriiti ja markasiiti koos kaasnevad lõhetäite mineraalidega, milleks on kaltsiit ja dolomiit. MVT mineralisatsioonile on iseloomulik suhteliselt madal temperatuur <300 °C (Pirajno 2009) nagu ka Kalana soontes.

Võib oletada, et Kalana soonte teke on seotud just Kaleodoniidide orogeneesiga umbes 400 miljonit aastat tagasi, millele viitavad ka paleomagnetismi andmed ja diageneesi vanused, aga selle kinnitamine vajab edasisi uuringuid.

## Kokkuvõte ja järeldused

Töös uuriti Kalana (Otissaare) karjääri kaltsiidi-sfaleriidi lõhedes sfaleriidi jaotumist. Uuringu tulemused näitavad, et sfaleriiti esineb nii soonte piiridel ümbriskivimiga, kõrvalsoontest ja soone keskelt kaltsiidi mineraliseerumisel jäänud tühimikest. Sfaleriidi esinemisest mitmes eri kohas võib järeldada, et sfaleriidi mineralisatsioon on toimunud mitmes eri faasis. Esmane sfaleriidi kristallisatsioon on tekkinud ilmselt fluidi voolamise alguses läbi lõhe ümbriskivimi ja kristallid moodustusid lõhe kontaktile ja kõrvallõhedesse. Viimane mineraliseerumine on arvatavasti leidnud aset fluidi-sündmuse lõpul kaltsiidisoone sees pesades. Sfaleriidi mitmefaasilist mineralisatsiooni kinnitavad ka Eensaar jt. (2012) tehtud fluidisuletiste analüüsid. Eensaar jt. (2012) andmetel on mineraliseerumine toimunud kolmel erineval temperatuuri vahemikus 50 - 200 °C, mis väljendab fluidi jahtumist, kuid seosed sfaleriidi fluidisuletiste sulgumistemperatuuri ja sfaleriidi positsioonide vahel vajab edasist uurimist.

Töö tulemuste põhjal võib järeldada, et:

- 1) Proovides esinenud sfaleriit on mineraliseerinud mitmes eri faasis, sest seda leidub nii kaltsiidisoone piiridel, keskel pesades ja kõrvalsoontes. Fluidi voolamisel läbi kivimilõhe toimub kristalliseerumine esimesena lõhe servadesse ja kõrvallõhedesse. Fluidi jahtumisel hakkab mineraliseeruma kaltsiit ja kaltsiidipesadesse mineraliseerub lõpuks viimane sfaleriidi generatsioon.
- 2) Fluidi mõju ümbriskivimile on olnud märgatav püriidi „oreoolide“ rohke esinemine soonega piirnevates alades ümbriskivimis ja sfaleriidi esinemine soone ja ümbriskivimi piiril.
- 3) Püriit on mineraliseerunud kõige viimasena ümbriskivimisse lahustunud lubjakivi/dolomiidi asemele, mida näitab K-päevakivi, kvartsi, dolomiidi ja kaltsiidi terade esinemine püriidi sees. K-päevakivi ja kvarts on raskemini lahustuvad mineraalid kui kaltsiit ja dolomiit, mistõttu on need ühendid püriidi kristallides kõige tavalisemad.

## Tänuõnad

Soovin tänada Viirikat ja Giuseppet abistamise eest fotode tegemisel.

## **Summary**

### **Distribution of sphalerite mineralization in calcite-sphalerite veins in Kalana quarry, Central Estonia**

Mart Gaškov

The aim of this thesis was to study the sphalerite distribution in hydrothermal vein at Kalana quarry, Central Estonia. At Kalana quarry Silurian partly dolomitized carbonate rocks of Raikküla Regional Stage are exposed. The carbonate succession is cut by several calcite-sphalerite veins.

The XRF and SEM-EDS mapping of mineralized veins shows that sphalerite occurs mostly in the central parts of the calcite filled veins and forms lens like crystal aggregates. However, the sphalerite mineralization was found also on vein walls and partly as intruded into the wallrock. This indicates that sphalerite has crystallized at least in two stages. First sphalerite crystallization took place in the beginning of the fluid event. Then calcite mineralization occurred and finally the late sphalerite mineralization filled the space left after calcite crystallization.

Influence of the hydrothermal fluids is evident in wall-rock from pyrite crystallization 'haloes' at the sides of the veins.

Several stages of the sphalerite crystallization are supported by sphalerite microthermometry study by Eensaar et al. (2012) who show three sphalerite groups with fluid inclusion homogenization temperatures 60-85 °C, 90-120 °C and 190-200 °C. However, the exact relationships between fluid inclusions and sphalerite crystallization stages need further study.

## Kasutatud kirjandus

Aart, J. (2011) Terrigeensed lõhetäited Kalana karjääris. Bakalaureusetöö, Tartu Ülikool, Tartu.

Ainsaar, L., Pani, T. (2003) Kalana paemurd. Rmt.: Plado, J., Puura, I. (toim.). Eesti geoloogide neljas ülemaailmne kokkutulek. Eesti geoloogia uue sajandi künnisel. Konverentsi materjalid ja eksursioonijuht. Eesti Geoloogia Selts ja Tartu Ülikooli geoloogia instituut, Tartu, 108-109.

Beckhoff, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H. (toim.) (2006) Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Springer: Berlin, Heidelberg, New York. 864 lk.

Eensar, J., Kirsimäe, K., Gaškov, M. (2012) Hydrothermal fracture mineralization in stable cratonic baltic basin: calcite and barite fluid inclusion evidence. Proceedings, Geofluids VII International conference. June 6-8, 2012. Rueil-Malmaison.

Krinsley, D. H., K. Pye, S. Boggs Jr., N. K. Tovey (2005) Backscattered Scanning Electron Microscopy and Image Analysis of Sediments and Sedimentary Rocks. Cambridge University Press: New York, NY. 193 lk.

Luha, A. (1946) Eesti NSV maavarad. Rakendusgeoloogiline kokkuvõtlik ülevaade. Teaduslik Kirjandus, Tartu, 1–176.

Petersell, V., Minejev, D., Loog, A. (1981) On the mineralogy and geochemistry of the North-Estonian Obolus-sandstone and Dictyonema-shale. Acta et Commentationes Universitatis Tartuensis, 561, 30-49.

Pirajno, F. (2009) Hydrothermal processes and mineral systems. Springer, Berlin, 1250 pp.

Plado, J., Preeden, U., Puura, V., Pesonen, L. J., Kirsimäe, K., Pani, T., Elbra, T. (2008) Palaeomagnetic age of remagnetizations in the Silurian dolomites, Rõstla quarry, central Estonia. Geological Quarterly, 52(3), 213 - 224.

Preeden, U., Plado, J., Mertanen, S., Puura, V. (2008) Multiply remagnetized Silurian carbonate sequence in Estonia. Estonian Journal of Earth Sciences, 3, 170 - 180.

Pukkonen, E. (1989) Major and minor elements in Estonian graptolite argillite. Oil Shale 6, 1, 11–18. (vene keeles).

Puura, V., Vaher, R. (1997) Cover structure. Raukas, A., Teedumäe, A. (Toim.). Geology and mineral resources of Estonia. Tallinn: Estonian Academy Publishers, 167-177.

Raudsep, R. (1997) Mineral occurrences. Raukas, A., Teedumäe, A. (Toim.). Geology and mineral resources of Estonia. Tallinn: Estonian Academy Publishers, 369-372.

Somelar, P., Kirsimäe, K., Środoń, J. (2009) Mixed-layer illite-smectite in the Kinnekulle K-bentonite, northern Baltic Basin. Clay minerals, 43(4), 455 - 468.



Somelar, P., Kirsimäe, K., Hints, R., Kirs, J. (2010) Illitization of Early Paleozoic K-Bentonites in the Baltic Basin: decoupling of burial- and fluid-driven processes. *Clays and Clay Minerals*, 58(3), 388 - 398.

Tarros, S. (2013) Mikroelementide jaotuvuse seaduspärasused mitmemõõtmelise statistilise analüüsi põhjal Suur-Pakri graptoliitagrilliidi läbilõigetes. Magistritöö. Tartu Ülikool, geoloogia osakond, 44 lk

Tinn, O., Meidla, T., Ainsaar, L., Pani, T. (2009) Thallophytic algal flora from a new Silurian Lagerstätte. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 58(1), 38 - 42.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina Mart Gaškov  
(sünnikuupäev: 02. 06. 1987 )

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Sfaleriidi mineralisatsioon Kalana hüdrotermaalsete soonte lõhetäidetes

mille juhendaja on Mikk Gaškov

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus , **24.05.2013**